Lane Medical Library

Über die Anlagerung von Ketonen an Pyridon-methide

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Friedrich Wilkens

aus Tondern

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1929

Referent: Professor Dr. O. Mumm
Korreferent: Professor Dr. O. Diels

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1929

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 2. März 1929

Der Dekan: Tischler

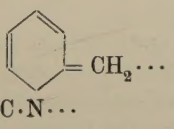
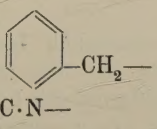
Meinen lieben Eltern

Allgemeiner Teil.

Unter allen organischen Verbindungen, welche bei milden Bedingungen andere Stoffe zu addieren vermögen, indem sie damit stabile neue Produkte bilden, stehen die Pyridon-methide[1]) mit in erster Linie. Ihr Studium kann deshalb zur Aufklärung des Mechanismus solcher Reaktionen beitragen.

Nach den bisherigen Untersuchungen[2]) sind der Addition an Pyridon-methide vornehmlich fähig: Säuren, Halogenalkyle, Säurechloride, Säure-imidchloride, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl, Phenylisocyanat und Aldehyde.

Die Ursache dieser außergewöhnlichen Reaktionsfähigkeit der Pyridon-methide muß in ihrem eigentümlichen Bau (I) mit sehr starken Partialvalenzen am Stickstoff und am Methylen-Kohlenstoffatom gesucht werden, die ihnen fast den Charakter freier Radikale (II) mit dreiwertigem Kohlenstoff und vierwertigem Stickstoff geben.

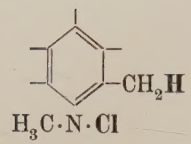
I  II 

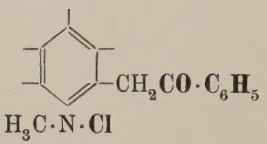
Was nun die Anlagerung von Chlorwasserstoff, Halogenalkylen, Säurechloriden und Säure-imidchloriden betrifft, so erfolgt sie stets so, daß das Halogen an den Stickstoff tritt, während der übrigbleibende Rest — bei Salzsäure also Wasserstoff — an die Methylengruppe gebunden wird. Folgende beiden Formelbilder zeigen als Beispiel den Bau der Additionsprodukte mit Chlorwasserstoff — ähnliches gilt natürlich für andere Säuren — und mit Benzoylchlorid. Das Angelagerte ist durch Fettdruck kenntlich gemacht.

---

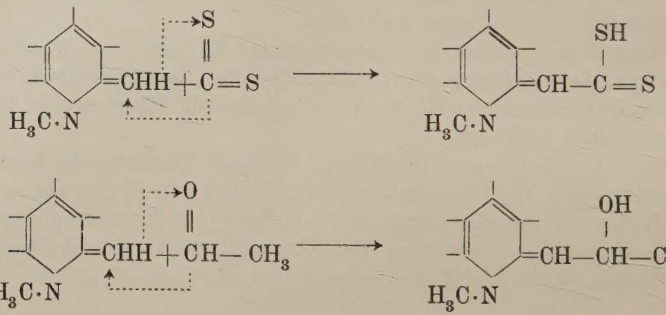
[1]) O. Mumm, A. **443**, 272f. (1925); O. Mumm u G. Hingst, B. **56**, 2301 (1923).

[2]) loc. cit. u. H. Levecke, Diss. Kiel (1927).



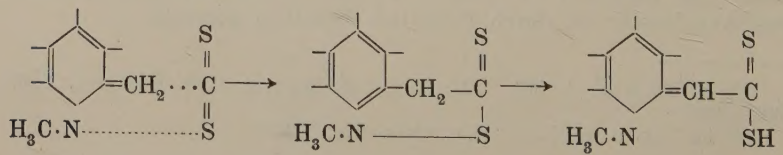


Die Reaktion zwischen Pyridon-methiden und den übrigen oben genannten Verbindungen, nämlich Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl, Phenylisocyanat und Aldehyden, scheint auf den ersten Blick einen ganz abweichenden Verlauf zu nehmen, indem z. B. die Produkte mit Schwefelkohlenstoff und Acetaldehyd im Sinne folgender Gleichungen durch Anlagerung des Pyridon-methids an eine ihrer Doppelbindungen entstanden zu denken sind.



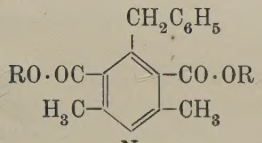
Wahrscheinlich besteht aber der erste Schritt der Umsetzung, ebenso wie bei den vorher geschilderten Reaktionen, auch hier in einer Absättigung der beiderseitigen Partialvalenzen, die um so leichter eintritt, als sie zu einem Fünfring führt. Als inneres Salz einer sehr schwachen Säure wird dieser aber dann sofort wieder aufgesprengt unter Rückbildung der Pyridon-methid-Gruppierung; ein Vorgang, welcher vollkommen der ebenfalls sehr leicht erfolgenden Blausäureabspaltung aus den cyanwasserstoffsauren Salzen der Pyridon-methide entspricht.

Folgende Formelreihe zeigt den Reaktionsverlauf für Schwefelkohlenstoff als Beispiel.

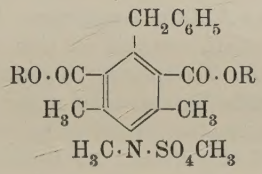


Unter diesen Umständen konnte damit gerechnet werden, daß auch noch andere Körperklassen, die eine Doppelbindung im Molekül enthalten, ähnliche additionelle Verbindungen mit Pyridon-methiden zu bilden imstande sein würden.

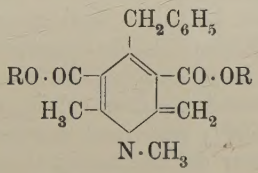
Die vorliegende Arbeit hat sich das Studium von Ketonen in ihrem Verhalten gegen Pyridon-methide zur Aufgabe gemacht. Die Untersuchung wurde mit dem bisher noch nicht bekannten γ-Benzyl-α, α'-dimethyl-pyridon-methid-3,5-dicarbonsäure-ester (V), den ich fortan der Kürze halber als Benzyl-pyridon-methid bezeichnen will, durchgeführt. Dieser Stoff konnte aus der Anlagerungsverbindung von Dimethylsulfat (IV) an den Benzyl-lutidin-dicarbonsäure-ester (III) durch Behandlung mit Ammoniak leicht erhalten werden, nachdem es gelungen war, den Benzyl-lutidin-dicarbonsäure-ester aus der Dihydroverbindung durch Dehydrierung mit Schwefel darzustellen.



III

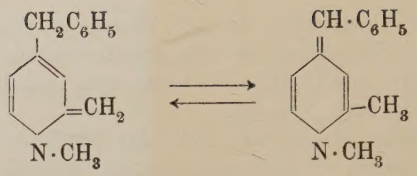


IV



V

Die Wahl fiel gerade auf dieses γ-Benzyl-pyridon-methid deshalb, weil durch seine Darstellung zugleich eine Lücke in der Reihe der bisher bekannten Pyridon-methide geschlossen wurde, denn bis jetzt waren bei sonst gleicher Konstitution nur Pyridon-methide bekannt, die in γ-Stellung zum Stickstoff entweder Wasserstoff oder aliphatische Reste mit gerader und mit verzweigter Kette, oder schließlich aromatische Reste enthielten. Ein Pyridon-methid mit aromatisch-aliphatischem Rest, wie das jetzt neu dargestellte, war deshalb von Interesse, weil es für die Frage nach der durch folgende Gleichung dargestellten Isomerie von Bedeutung werden konnte, bestand doch die Möglichkeit der Stabilisierung der zuletzt genannten Anordnung durch den Einfluß



des negativen Phenylrestes. Diese Erwartung hat sich zwar nicht bestätigt, aber auch für die Hauptversuche dieser Arbeit erwies dieses neue Pyridon-methid sich als besonders geeignet, sowohl wegen seiner leichten Zugänglichkeit als auch besonders wegen seiner relativ großen Beständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft und gegen Wasser; erst durch mehrstündiges Kochen mit verdünntem Alkohol wird es in der auch anderen Pyridon-methiden eigentümlichen Weise [3]) umgewandelt. Bei der Salzbildung, z. B. mit Perchlorsäure, und in den anderen Additionsreaktionen, besonders mit Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff, verhält es sich völlig normal.

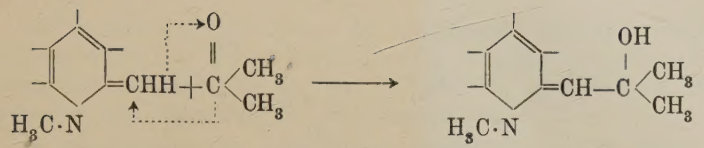
Die Vereinigung unseres Pyridon-methids mit Ketonen verläuft, wie viele Vorversuche unter den verschiedensten Bedingungen zeigten, am glattesten, wenn es bei niedrigsiedenden Ketonen, wie Aceton und Methyl-äthylketon, im Überschuß des Ketons als Lösungsmittel erwärmt wird. Bei höhermolekularen Ketonen, wie Acetophenon und Benzophenon, geht die Reaktion am besten beim Erwärmen der Komponenten in alkoholischer Lösung. Bedingung für das Eintreten der Reaktion ist in allen Fällen die Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser in der Lösung; in absolut wasserfreien Lösungsmitteln bleibt sie ganz aus. Das Vorhandensein von Wasser hatte zur Folge, daß die Ausbeute nie über 60 % gesteigert werden konnte, weil ein Teil des Pyridon-methids immer der bekannten Umwandlung durch Wasser anheimfiel. Infolgedessen war die Ausbeute beim Benzophenon, weil es nur langsam reagiert, besonders gering.

Dem γ-Benzyl-pyridon-methid verhielt sich das γ-Methyl-pyridon-methid Aceton gegenüber analog. Der Verlauf der Reaktion sei an Aceton als Beispiel ausführlich geschildert.

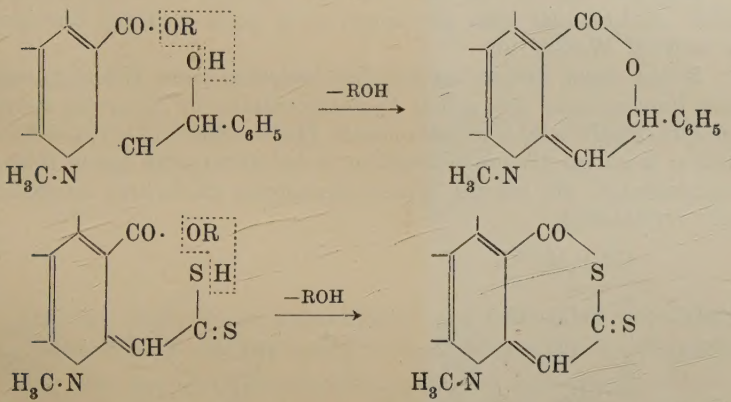
Genau wie bei den Aldehyden und den ihnen analog reagierenden Stoffen ist das erste isolierbare Umsetzungsprodukt mit Aceton durch Anlagerung des Pyridon-methids mittels seiner Methylen-Gruppe an das Keton-carbonyl entstanden zu denken.

---

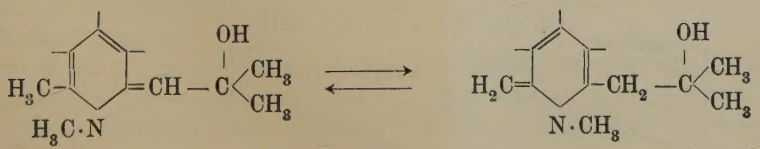
[3]) O. Mumm loc. cit.

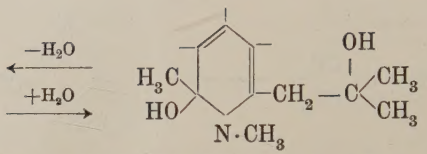


Während nun aber alle früher untersuchten Stoffe dieser Art so sehr zur Bildung bicyclischer Verbindungen unter Alkoholabspaltung neigten, daß in den meisten Fällen überhaupt nur die alkoholärmeren Körper isoliert werden konnten, blieb dieser Ringschluß, der für Benzaldehyd und Schwefelkohlenstoff als Beispiele hierunter formuliert ist, bei allen Umsetzungsprodukten mit Ketonen zunächst aus, und zwar wahrscheinlich, weil die in Betracht kommende Hydroxyl-Gruppe hier tertiär und demnach sterisch stark behindert ist. Infolgedessen



lagen in den primären Additionsprodukten von Ketonen mit Pyridon-methiden richtige neue Pyridon-methide vor, deren Doppelbindung in der Seitenkette nicht, wie bei den früheren additionellen Verbindungen, Bestandteil eines Ringes geworden war. Dementsprechend neigen sie sehr dazu, unter Bildung der zugehörigen Pseudobase noch ein Molekül Wasser aufzunehmen, und da bei ihrer Darstellung Wasser zugegen ist, sind es diese Pseudobasen, die als erste Reaktionsprodukte isoliert werden.

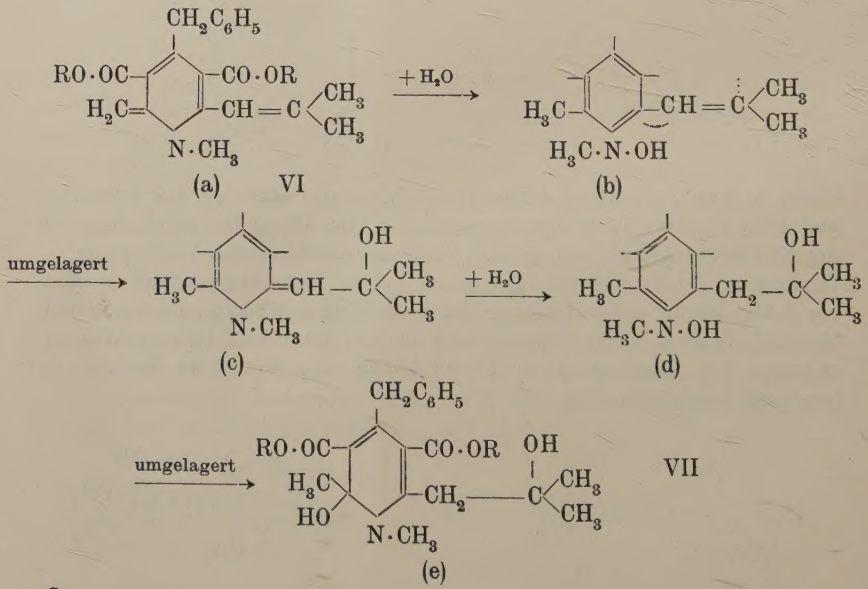




Bisher hatten solche Pseudobasen nur als ganz hypothetische Zwischenprodukte bei der Entstehung der Pyridon-methide aus den Jodmethylaten oder Methylsulfat-Anlagerungsprodukten eine Rolle gespielt. Hier dagegen waren sie in Substanz isolierbar, und es zeigte sich, daß sie tatsächlich die erwartete Eigenschaft besaßen, außerordentlich leicht — und zwar sowohl beim Erwärmen wie durch Natronlauge — im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links das Pyridon-methid zurückzubilden.

Zugleich mit der Umwandlung der Pseudobase in das Pyridon-methid spaltet sich beim Erwärmen auch noch aus der Seitenkette ein Molekül Wasser ab.

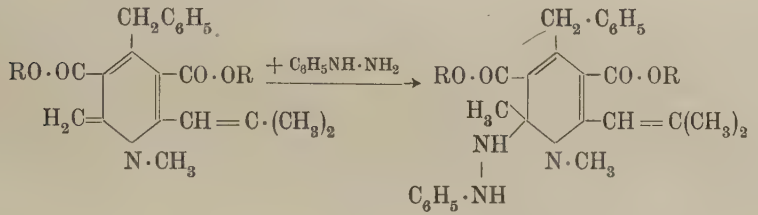
Schon beim Stehen an der Luft werden beide Wassermoleküle unter Umwandlung des gelben Pyridon-methids in die weiße Pseudobase quantitativ wieder aufgenommen. Diese auffallend leichte Wasseraddition auch an die Doppelbindung in der Seitenkette macht folgende Reaktionsfolge, die bei der Wasserabspaltung rückwärts durchlaufen wird, verständlich.



Das in der zweiten Formel (b) angedeutete System konjugierter Doppelbindungen ist verantwortlich dafür, daß die Hydroxyl-Gruppe der Ammoniumbase nicht an das benachbarte Ringkohlenstoffatom, sondern an das Ende der Konjugation wandert.

In Übereinstimmung mit diesem Erklärungsversuch erhält man zwei verschiedene Perchlorate, je nachdem, ob man Perchlorsäure auf die wasserfreie Verbindung (a), also das Pyridon-methid, oder auf die wasserhaltige, also die Pseudobase (e), einwirken läßt. Die Salze stehen offenbar in derselben Beziehung zueinander wie die Ammoniumbasen (b) und (d) in obiger Formelreihe.

Genau ebenso wie Wasser wird von der entwässerten Acetonverbindung auch Phenylhydrazin addiert, nur macht die Reaktion schon nach Anlagerung eines Moleküls halt.



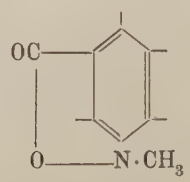
VIII

Da die Phenylhydrazinverbindung die für die Pyridon-methide charakteristische Methylen-Gruppe nicht mehr enthält, ist sie farblos.

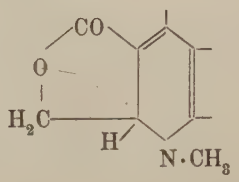
Um die den Additionsverbindungen von Ketonen an Pyridonmethide vorläufig vor allem aus Analogiegründen beigelegten Strukturformeln auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen, standen hauptsächlich zwei Wege offen. Einmal mußten die neuen Stoffe bei Verseifungsversuchen sich den einfachen Pyridon-methiden analog verhalten, weil sie — wenn die angenommenen Formeln richtig waren — den diesen eigentümlichen Aufbau besitzen. Außerdem war aber durch die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls in der Seitenkette auch noch die Möglichkeit eines Ringschlusses unter Wasserabspaltung mit der β-ständigen Carboxäthyl-Gruppe gegeben, ähnlich wie er bei den entsprechenden Additionsprodukten mit Aldehyden und Säurechloriden so leicht eintritt.

Was die zuerst genannte Reaktion betrifft, so führt sie bei den einfachen Pyridon-methiden zu zwei verschiedenen, aber miteinander isomeren Verbindungen. Während die Konstitution eines derselben

als Betain (IX) feststeht[4]), ist die Formel (X) der anderen zwar noch nicht endgültig bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich geworden, nachdem W. Jessien[5]) die Synthese analog gebauter Verbindungen, die sich der fraglichen ganz ähnlich verhalten, gelungen war.



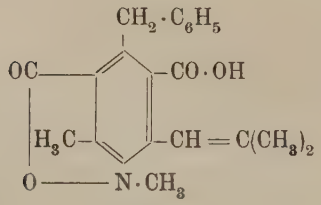
IX



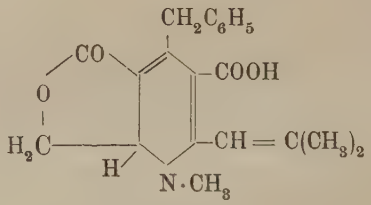
X

Da diese Umwandlung der Pyridon-methide nur in alkalischem Medium eintritt, weil durch Säuren die für sie charakteristische Gruppe infolge der Salzbildung verschwindet, konnten entsprechende Reaktionen bei unseren Ketonverbindungen auch nur unter dem Einfluß von Basen erwartet werden.

Tatsächlich entstanden aus der Acetonverbindung durch Einwirken von wässeriger und alkoholischer Kalilauge zwei Isomere, die in ihrem Verhalten und Bau offenbar obigen Stoffen entsprechen, denen also folgende Formeln beizulegen sind.



XI

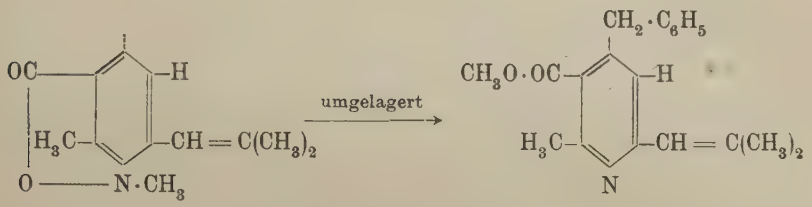


XII

und zwar ist die durch wässerige Kalilauge erhaltene Verbindung sehr wahrscheinlich als das Betain (XI) anzusprechen, während dem mit alkoholischer Kalilauge gewonnenen Produkt die zweite Formel (XII) beizulegen ist. In Übereinstimmung mit dieser Formulierung sind beide Stoffe, dank der in ihnen enthaltenen Carboxyl-Gruppe in Natronlauge löslich. In Salzsäure löst sich aber als richtiges Pyridin-Derivat nur das erste Produkt, während das zweite,

[4]) Dr. H. Ludwig, Privatmitteilung.
[5]) Diss. Kiel (1928).

als der Dihydro-Reihe angehörend, darin unlöslich ist. Auch die leichte Abspaltbarkeit von Kohlendioxyd beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bei der ersten Verbindung, welche der zweiten völlig fehlt, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß es sich nur bei jener um eine wahre Pyridin-carbonsäure handelt. Die ölige Beschaffenheit des kohlensäureärmeren Körpers läßt darauf schließen, daß das Betaïn beim Erhitzen gleichzeitig in den zugehörigen Ester umgewandelt worden ist, wie es bekanntlich oft beobachtet wurde [6]).



XIII

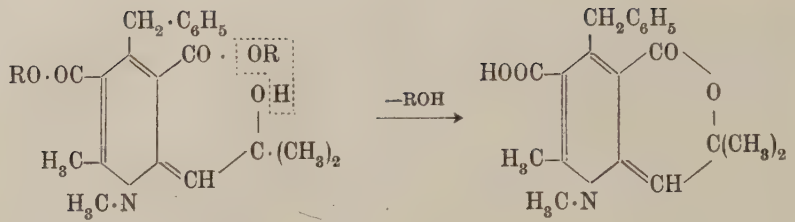
Die Verseifung der Acetophenon-Verbindung mit Alkalien brachte nichts wesentlich Neues, außer daß mit wässeriger und alkoholischer Kalilauge ein und dasselbe Produkt erhalten wurde, das mit der Verbindung XII alle Eigenschaften gemeinsam hatte.

Als ein wahres Pyridon-methid hat sich die entwässerte Acetonverbindung übrigens auch noch in ihrem Verhalten gegen Phenylsenföl erwiesen, das als besonders charakteristisches Reagens auf Pyridon-methide mit ihnen — und so auch hier — ein tiefrotes Additionsprodukt liefert.

Wollte man, den anderen der beiden oben angedeuteten Wege einschlagend, unsere Ketonverbindungen, um die ihnen beigelegte Formel zu beweisen, zum Ringschluß zwischen einer Carboxäthyl-Gruppe und ihrem alkoholischen Hydroxyl in der Seitenkette zwingen, so konnte am ehesten die Einwirkung von Salzsäure zum Ziele führen. Denn durch das Arbeiten in saurer Lösung verschwindet die so reaktionsfähige Pyridon-methid-Anordnung und kann also den Reaktionsverlauf nicht mehr komplizieren. Auch schien die Salzsäure, im Gegensatz zu Basen, einer intramolekularen Veresterung bzw. Laktonbildung günstig. Der Versuch bestätigte diese Vermutung vollauf, nur war durch den Einfluß der Säure eine Carboxäthyl-Gruppe zugleich verseift worden.

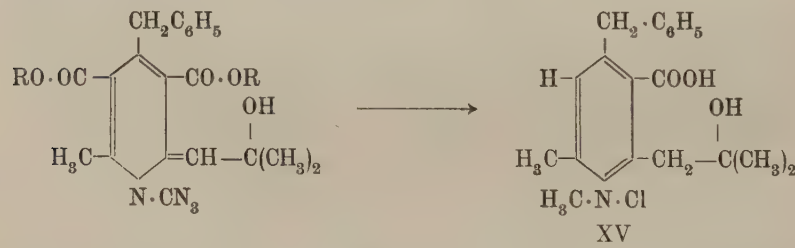
---

[6]) z. B. P. Grieß, B. 6, 585 (1873), B. 13, 246 (1880).

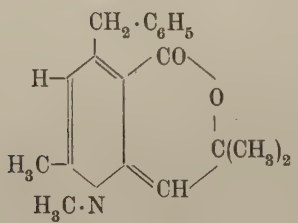


XIV

In dieser Richtung verlief die Reaktion bei nicht zu hoher Temperatur; arbeitet man dagegen mit Salzsäure bei 160°, so wurde außerdem noch eine der beiden Carboxyl-Gruppen als Kohlendioxyd abgespalten. Infolge der hierdurch bedingten stärker basischen Eigenschaften des Moleküls entstand zunächst das Chlorhydrat (XV), ohne daß bereits Laktonbildung eintrat. Der Ringschluß zum Lakton erfolgte hier vielmehr erst, wenn durch verdünntes Alkali die Salzsäure gebunden wurde, oder durch Kochen des Chlorhydrats mit viel Wasser, wobei es weitgehende hydrolytische Spaltung erleidet.



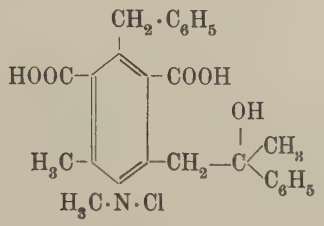
XV



XVI

Die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf die Acetophenon-Verbindung erfolgt in ähnlicher Weise. Auch hier wurden in Abhängigkeit von der Temperatur zwei voneinander verschiedene

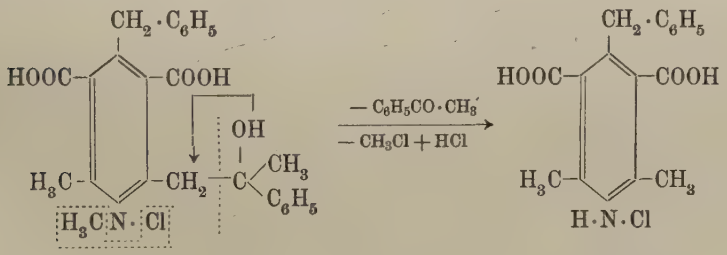
Produkte erhalten. Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 120° werden unter gleichzeitiger Salzbildung die beiden Estergruppen verseift; eine Laktonbildung findet hier aber nicht statt. Die Verbindung kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser, die beim Erhitzen quantitativ abgegeben werden.



XVII

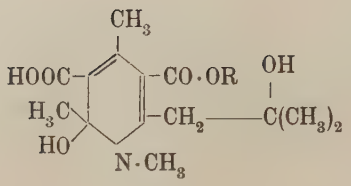
Bei der Titration mit Natronlauge wurden in Übereinstimmung mit der Formel drei Mol Natronlauge verbraucht.

Bei höherer Temperatur finden tiefergreifende Veränderungen statt, indem das Molekül nicht nur Acetophenon, sondern gleichzeitig auch Chlormethyl abspaltet. Letzteres ist bei entsprechenden Verbindungen auch früher schon gelegentlich beobachtet worden.



XVIII

Außer dem γ-Benzyl-pyridon-methid habe ich auch noch das entsprechend gebaute γ-Methyl-pyridon-methid in seinem Verhalten gegen Aceton untersucht. Wegen seiner großen Luftempfindlichkeit erwies es sich hier als zweckmäßiger, mit kaltem Aceton zu arbeiten. Nachdem die Lösung 14 Tage gestanden hatte, konnte durch vorsichtiges Eindampfen ein kristallisierter Stoff isoliert werden, dem nach den Analysenergebnissen folgende Formel (XIX) beizulegen ist.



XIX

Durch die lange Einwirkung der wasserhaltigen Acetonlösung ist also eine Estergruppe bereits verseift worden; der Reaktionsvorgang ist im übrigen der gleiche, wie ich ihn bei der Einwirkung von Ketonen auf das γ-Benzyl-pyridon-methid beobachtete.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung des γ-Benzyl-dihydro-lutidin-dikarbonsäure-diäthylesters (III)[7].

Gleiche Gewichtsteile des Dihydro-esters und Schwefel werden innigst gemengt und langsam auf 200° erhitzt. Nach Beendigung der lebhaften Schwefelwasserstoff-Entwickelung wird die Temperatur während einer Viertelstunde auf 225° gesteigert und die flüssige Masse mehrmals gut durchgeschüttelt. Der flüssige Inhalt wird nun in eine ausreichende Menge verdünnter Salzsäure gegossen und dann die Lösung des salzsauren Salzes des Esters vom abgeschiedenen Schwefel getrennt. Der fein zerriebene Schwefelrückstand wird noch mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um ihn restlos vom eingeschlossenen Salz zu befreien. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird nun mit überschüssiger Natronlauge der dehydrierte Ester in Freiheit gesetzt, der als Öl ausfällt. Das in Äther aufgenommene Öl wird über Natriumsulfat getrocknet und zur Entfernung von gelösten organischen Schwefelverbindungen 12 Stunden auf der Schüttelmaschine mit Quecksilber behandelt. Nachdem vom Quecksilber und dem ausgeschiedenen Sulfid abfiltriert ist, hinterbleibt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels der dehydrierte Ester als öliger Rückstand, der durch Destillation im Hochvakuum, wo er bei 181°/0,3 mm siedet, völlig rein erhalten wurde. Der dehydrierte Ester wurde später immer in fester Form erhalten; es ist dies wohl auf das Vorhandensein von Kristallkeimen in der Laboratoriumsluft zurückzuführen, nachdem der zuerst erhaltene Ester durch langes Stehen fest geworden war. Der erstarrte Ester zeigt den Schmelzpunkt 38° und fluoresziert unter der Analysenquarzlampe mit gelbgrüner Farbe.

Ausbeute: 85% der Theorie.

Löslich: in Alkohol, Äther, Aceton und Säuren.

Unlöslich: in Wasser und Natronlauge.

---

[7]) Die in Klammern angefügten römischen Ziffern verweisen auf die entsprechenden Formelbilder im allgemeinen Teil.

γ-Benzyl-lutidin-dicarbonsäure-ester-methylsulfat (IV).

34 g (1/10 Mol) Benzylester werden mit der äquivalenten Menge Methylsulfat (13 g), das völlig trocken und säurefrei sein soll, unter Ausschluß von Feuchtigkeit 8 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt, das nach dem Verreiben mit Äther schon fast rein ist, läßt sich aus Aceton umkristallisieren. Es scheidet sich in farblosen, prismenförmigen Kristallen ab. Der Schmelzpunkt beträgt 129°.

Löslich: in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform.

Unlöslich: in Äther und Petroläther.

Analysen:

0,1345 g Subst.: 0,2820 g CO_2; 0,0735 g H_2O.
0,1213 g Subst.: 0,2518 g CO_2; 0,0680 g H_2O.
0,2130 g Subst.: 0,1076 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{29}NSO_8$.

Ber.: C 56,65%; H 6,00%; S 6,86%.
Gef.: C 56,70%; H 6,10%; S 6,94%.
C 56,61%; H 6,28%.

γ-Benzyl-α-α'-dimethyl-pyridon-methid-3,5-dicarbonsäure-ester (γ-Benzyl-pyridon-methid) (VI).

Eine Lösung von 10 g Dimethylsulfatverbindung in Wasser wird bis zur vollkommenen Ausscheidung des Pyridon-methids unter guter Kühlung mit starkem Ammoniak versetzt. Das Pyridon-methid fällt nahezu quantitativ als gelbbraunes Öl aus, das alsbald erstarrt. Es wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Zur Reinigung wird das Pyridon-methid aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 136,5°.

Löslich: in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und in Säuren.

Unlöslich: in Wasser und Alkali.

Analysen:

0,1275 g Subst.: 0,3279 g CO_2; 0,0818 g H_2O.
0,1380 g Subst.: 0,3595 g CO_2; 0,0891 g H_2O.
0,1531 g Subst.: 5,75 ccm N (749 mm 23°).

$C_{21}H_{25}NO_4$.

Ber.: C 70,99%; H 7,04%; N 3,94%.
Gef.: C 71,13%; H 7,18%; N 4,17%.
C 71,05%; H 7,22%.

Perchlorat des Pyridon-methids.

1 g Pyridon-methid wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 20%iger Perchlorsäure versetzt. Quantitative Abscheidung des Perchlorats; aus heißem Wasser umkristallisiert hat es den Smp. 167,5°. Weiße Nadeln.

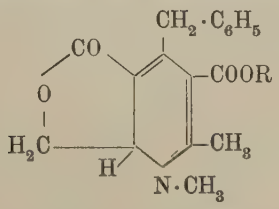
Analyse:

0,1357 g Subst.: 0,2760 g CO_2; 0,0698 H_2O.

$C_{21}H_{26}NO_8Cl$.

Ber.: C 55,32%; H 5,70%.
Gef.: C 55,54%; H 5,75%.

Verseifungsprodukt des Benzyl-pyridon-methids.



7,1 g des Pyridon-methids werden in 50 ccm 80%igem Alkohol gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; aus der dunkelbraunen Reaktionsflüssigkeit scheiden sich, nachdem bis auf die Hälfte der Flüssigkeitsmenge eingedampft war, reichliche Mengen fast farbloser Kristallnadeln ab. Durch Umkristallisieren aus heißem 80%igem Alkohol kann das Produkt ganz rein erhalten werden; es schmilzt dann bei 102°. Die Ausbeute beträgt bis zu 85% der Theorie.

Löslich: in Alkohol.

Unlöslich: in Wasser, Äther, Petroläther und Essigester.

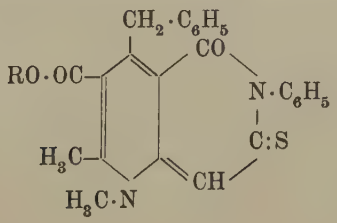
Analyse:

0,0958 g Subst.: 0,2454 g CO_2; 0,0559 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_4$.

Ber.: C 69,72%; H 6,42%.
Gef.: C 69,87%; H 6,55%.

Phenylsenfölprodukt des Pyridon-methids.



2 g Pyridon-methid, in Aceton gelöst, werden mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Unter Rotfärbung scheidet sich nach kurzer Zeit das Reaktionsprodukt aus. Aus Eisessig kristallisiert es in roten Nadeln vom Smp. 251°. Die Ausbeute ist gut.

Unter der Analysenlampe zeigt es starke rote Fluoreszenz.

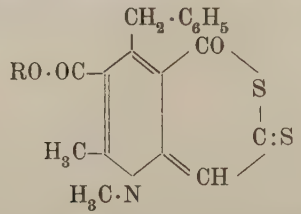
Analyse:

0,1345 g Subst.: 0,3059 g CO_2; 0,0877 g H_2O.

$C_{26}H_{24}N_2O_3S$.

Ber.: C 70,27%; H 6,30%.
Gef.: C 70,39%; H 6,40%.

Schwefelkohlenstoffverbindung des Pyridon-methids.



2 g Pyridon-methid werden mit 1 g Schwefelkohlenstoff übergossen. Nach schwachem Erwärmen tritt die Reaktion schnell ein unter Abscheidung von rotvioletten Kristallen. Aus Aceton oder Eisessig läßt sich die Verbindung rein erhalten. Smp. 228—229° unter Zersetzung.

Analyse:

0,1213 g Subst.: 0,2780 g CO_2; 0,0551 g H_2O.

$C_{20}H_{19}NO_3S_2$.

Ber.: C 62,34%; H 4,93%.
Gef.: C 62,53%; H 5,08%.

Acetonverbindung des Pyridon-methids (VII).

(Acetonprodukt I.)

Eine Lösung von 7,1 g Pyridon-methid in reinem Aceton, dem ca. 20% Wasser zugesetzt wurden, wird 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich alsbald dunkel unter Bildung von Oxydationsprodukten des Pyridon-methids, die bei diesen Anlagerungsversuchen von Ketonen an Pyridon-methide stets als unerwünschte Nebenprodukte neben einer ziemlichen Menge des Verseifungsproduktes vom Pyridon-methid sich bilden und für die

verhältnismäßig geringen Ausbeuten verantwortlich zu machen sind. Nach Beendigung des Kochens wird die braune Lösung filtriert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und im Exsikkator vollständig getrocknet. Das nunmehr feste, aber stark verunreinigte Reaktionsprodukt läßt sich durch Behandlung mit absol. Aceton, in dem es vollständig unlöslich ist, leicht von den Nebenprodukten, die sich in Aceton lösen, trennen. Zur völligen Reinigung wird die Acetonverbindung zweimal aus 95 %igem Aceton umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 118°. Die Ausbeute beträgt 60 % der Theorie.

Löslich: in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol.

Unlöslich: in absol. Aceton, Äther, Petroläther und Essigester.

Analyse:

0,1556 g Subst.: 0,3801 g CO_2; 0,1082 g H_2O.
0,1346 g Subst.: 0,3294 g CO_2; 0,0941 g H_2O.
0,1435 g Subst.: 4,40 ccm N (756 mm 20°).

$C_{24}H_{33}NO_6$.

Ber.: C 66,82 %; H 7,66 %; N 3,26 %.
Gef.: C 66,63 %; H 7,78 %; N 3,50 %.
C 66,75 %; H 7,82 %.

Perchlorat der Acetonverbindung.

Die wässerige Lösung der Acetonverbindung wird mit 10 % mehr als die berechnete Menge 20 %iger Perchlorsäure versetzt. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Perchlorat kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Smp. 193°.

Analysen:

0,1548 g Subst.: 0,3208 g CO_2; 0,0852 g H_2O.
0,1938 g Subst.: 0,0562 g AgCl.

$C_{24}H_{32}NO_9Cl$.

Ber.: C 56,09 %; H 6,23 %; Cl 6,91 %.
Gef.: C 56,42 %; H 6,26 %; Cl 7,18 %.

Acetonprodukt II durch Wasserabspaltung aus der Acetonverbindung I (VI).

Die Acetonverbindung wird 4 Stunden in der Vakuumpistole auf 100° erhitzt. Es hinterbleibt ein gelbrotes Produkt, das aus keinem Lösungsmittel umkristallisierbar war. Der Schmelzpunkt betrug 149°. Es wurde als Rohprodukt analysiert.

Analyse:

0,1456 g Subst.: 0,3904 g CO_2; 0,0979 g H_2O.

$C_{24}H_{29}NO_4$.

Ber.: C 72,91 %; H 7,34 %.
Gef.: C 73,12 %; H 7,53 %.

Quantitative Bestimmung des Wasserverlustes:

0,5848 g Subst.: nach dem Trocknen 0,5380 g.

Wasserabgabe. Ber.: 8,35 %. Gef.: 8,00 %.

Rückverwandlung der entwässerten Acetonverbindung in die Pseudobase:

Beim Stehen an der Luft nimmt das entwässerte Acetonprodukt schnell Wasser wieder auf, indem es sich in die farblose Pseudobase zurückverwandelt, die alsdann den Smp. 118° zeigt. Die Wasseraufnahme erfolgt quantitativ.

0,5380 g Subst.; nach 24 Stunden Stehen an der Luft 0,5840 g.

Wasseraufnahme: Ber.: 8,34 %. Gef.: 7,98 %.

Perchlorat der Acetonverbindung II.

2 g Acetonprodukt II werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge 20 %iger Perchlorsäure versetzt. Das Perchlorat fällt als Öl aus. Dieses wird mit 400 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten fällt eine geringe Menge vom Perchlorat der Acetonverbindung I aus, von der abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad bis auf 15 ccm eingeengt, nochmals filtriert und dann im Vakuum auf etwa 4 ccm eingedunstet; aus der dicken öligen Lösung scheidet sich mit schlechter Ausbeute eine weiße schuppenförmige Kristallmasse aus, die auf Ton getrocknet werden kann. Aus wenig Wasser nochmals kristallisiert, zeigt die Verbindung den Smp. 110°. Sie ist in allen Lösungsmitteln, außer Wasser, Aceton und Alkohol unlöslich und nur schwer kristallisiert zu erhalten.

Analyse:

0,0739 g Subst.: 0,1465 g CO_2; 0,0438 g H_2O.
0,2172 g Subst.: 4,80 ccm N (767 mm 200°).

$C_{24}H_{30}NO_8Cl\ 2\ H_2O$.

Ber.: C 54,24 %; H 6,40 %; N 2,76 %.
Gef.: C 54,06 %; H 6,64 %; N 2,55 %.

Verseifung der Acetonverbindung mit Salzsäure.

a) Produkt bei 130° (XIV).

5 g Acetonprodukt werden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Der z. T. feste Rohr-

inhalt wird mit verdünnter Salzsäure herausgespült und abgesaugt. Das Verseifungsprodukt ist fast rein. Aus 60%igem Alkohol oder aus Eisessig kristallisiert es in quadratischen Tafeln vom Smp. 264°. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Als Nebenprodukt entsteht das zweite Verseifungsprodukt, das auch bei der Zersetzung bei höherer Temperatur erhalten wurde.

Löslich: in Alkohol, Alkali und Eisessig.
Unlöslich: in Wasser, Säuren, Äther und Petroläther.

Analyse:

0,1135 g Subst.: 0,2933 g CO_2; 0,0626 g H_2O.
0,1353 g Subst.: 0,3500 g CO_2; 0,0762 g H_2O.

$C_{20}H_{21}NO_4$.

Ber.: C 70,75%; H 6,19%.
Gef.: C 70,48%; H 6,18%.
C 70,60%; H 6,31%.

b) Verseifungsprodukt bei 165° (XV).

5 g Acetonprodukt werden mit 5 ccm Salzsäure im Einschlußrohr 20 Stunden auf 165° erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt wird mit verdünnter Salzsäure herausgespült und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 202°. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

Löslich: in Wasser, Säuren, Alkohol und Aceton.
Unlöslich: in Äther, Petroläther, Benzol und Essigester.

Analysen:

0,0862 g Subst.: 0,1960 g CO_2; 0,0557 g H_2O.
0,1698 g Subst.: 0,0662 g AgCl.

$C_{19}H_{24}NO_3Cl$.

Ber.: C 61,85%; H 7,08%; Cl 9,67%.
Gef.: C 62,05%; H 7,23%; Cl 9,64%.

Das salzsaure Salz hydrolysiert leicht mit Wasser unter Abscheidung eines chlorfreien Produktes (XVI). Die Umsetzung erfolgt vollständig mit stark verdünnter Alkalilösung. Aus Aceton in würfelförmigen Kristallen erhalten vom Smp. 98,5°.

Analysen:

0,1073 g Subst.: 0,3049 g CO_2; 0,0688 g H_2O.
0,1157 g Subst.: 0,3285 g CO_2; 0,0742 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_2$.

Ber.: C 77,24%; H 7,12%.
Gef.: C 77,50%; H 7,15%.
C 77,43%; H 7,18%.

Verseifung der Acetonverbindung mit Alkalien.

a) Verseifungsprodukt mit wässeriger Kalilauge (XI).

4,3 g Acetonprodukt (1/100 Mol) werden mit der berechneten Menge 2%iger Kalilauge 6 Stunden gekocht. Die Lösung wird auf 0^0 abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Von einer geringen Abscheidung, die manchmal eintritt, wird abfiltriert. Nach etwa 2 stündigem Stehen beginnen aus der Lösung sich Kristalle abzuscheiden, die sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Säuren und Alkalien als unlöslich zeigten. Das Verseifungsprodukt schmilzt bei 224^0. Es wurde als Rohprodukt verbrannt. Unter der Analysenlampe fluoresziert es schwach gelb.

Analysen:

0,1135 g Subst.: 0,2933 g CO_2; 0,0626 g H_2O.
0,1342 g Subst.: 0,3472 g CO_2; 0,0753 g H_2O.
0,3178 g Subst.: 9,55 ccm n/10 HCl (nach Kjeldahl).

$C_{20}H_{21}NO_4$.

Ber.: C 70,75%; H 6,19%; N 4,13%.
Gef.: C 70,49%; H 6,18%; N 4,22%.
C 70,57%; H 6,28%.

Kohlendioxyd-Abspaltung aus dem Verseifungsprodukt (XIII).

1 g des Verseifungsproduktes wird im Reagenzglas 10^0 über seinen Schmelzpunkt erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich mit Äther ein Öl extrahieren, das bei 160^0/0,3 mm siedet. In Salzsäure ist das Öl löslich, mit Natronlauge wird es unverändert wieder ausgefällt.

Löslich: in Alkohol, Äther und Essigester.
Unlöslich: in Wasser und Petroläther.
Analysen:

0,1678 g Subst.: 0,4770 g CO_2; 0,1071 g H_2O.
0,1425 g Subst.: 0,4047 g CO_2; 0,0919 g H_2O.

$C_{19}H_{21}NO_2$.

Ber.: C 77,29%; H 7,12%.
Gef.: C 77,48%; H 7,14%.
C 77,46%; H 7,22%.

b) Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (XII).

4,3 g Acetonverbindung werden mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (1,2 g), das zuvor in Alkohol gelöst wurde, versetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die alkoholische Lösung wird dann filtriert, zur Trockne eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Aus dieser auf 0^0 abgekühlten Lösung fällt mit verdünnter Salzsäure das Verseifungsprodukt aus. Aus Alkohol kristallisiert es in prismenförmigen Kristallen vom Smp. 176^0. Die Ausbeute ist gut. Unter der Analysenlampe gelbe Fluoreszens.

Löslich: in Alkohol und Alkalien.

Unlöslich: in Wasser, Aceton, Äther, Petroläther, Essigester und Säuren.

Analysen:

0,1012 g Subst.: 0,2632 g CO_2; 0,0570 g H_2O.
0,1025 g Subst.: 0,2663 g CO_2; 0,0572 g H_2O.
0,1040 g Subst.: 3,90 ccm N (776 mm; 20^0).

$C_{20}H_{21}NO_4$.

Ber.: C 70,75 %; H 6,19 %; N 4,13 %.
Gef.: C 70,94 %; H 6,30 %; N 4,35 %.
C 70,87 %; H 6,25 %.

Phenylhydrazinverbindung des Acetonprodukts II. (VIII).

Eine Suspension von 2 g Acetonprodukt II in 50 ccm absol. Äther wird mit der berechneten Menge ganz reinem und trockenem Phenylhydrazin (0,7 g) versetzt und 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Umsetzung zwischen den beiden Komponenten erfolgt bis zu 80 % der Theorie. Die abgeschiedene Phenylhydrazinverbindung wird abfiltriert und je zweimal mit Äther und Wasser ausgewaschen. Beim Versuch, das Rohprodukt umzukristallisieren, wurde stets das Ausgangsprodukt zurückgebildet. Das Rohprodukt schmilzt bei 128^0.

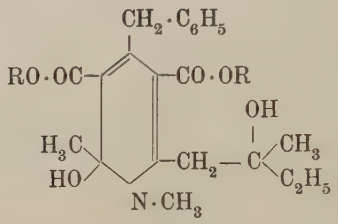
Analysen:

0,1324 g Subst.: 0,3464 g CO_2; 0,0875 g H_2O.
0,1195 g Subst.: 9,40 ccm N (734 mm; 20^0).

$C_{30}H_{37}N_3O_4$.

Ber.: C 71,57 %; H 7,35 %; N 8,35 %.
Gef.: C 71,35 %; H 7,40 %; N 8,69 %.

Methyl-äthylketonverbindung des Benzyl-pyridon-methids.



Die Vereinigung des Pyridon-methids mit Methyl-äthylketon vollzieht sich unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Bildung der Acetonverbindung beschrieben wurde. Das Methyl-äthylketonprodukt kristallisiert aus Aceton in farblosen Prismen und zeigt den Smp. 163°.

Löslich: in Wasser und Alkohol.

Unlöslich: in absol. Aceton, Äther, Petroläther, Benzol und Essigester.

Analysen:

0,1043 g Subst.: 0,2587 g CO_2; 0,0745 g H_2O.
0,1211 g Subst.: 0,3446 g CO_2; 0,0859 g H_2O.
0,1735 g Subst.: 4,75 ccm N (763 mm; 20°).

$C_{25}H_{35}NO_6$.

Ber.: C 67,42%; H 7,86%; N 3,14%.
Gef.: C 67,64%; H 8,00%; N 3,15%.
C 67,60%; H 7,93%.

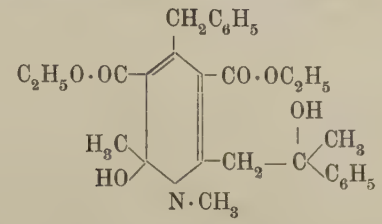
Wasserabgabe bei 100° im Vakuum:
Aus 0,2358 g Subst. Wasserverlust: 0,0191 g.
Auf 2 Mol ber.: 8,09%; gef.: 8,23%.

Die Farbe des wasserfreien Produkts ist schwach gelb. Beim Stehen an der Luft werden 2 Mol Wasser quantitativ wieder aufgenommen, indem die gelbe pyridon-methidartige Verbindung wieder in die farblose Pseudobase übergeht.

0,2267 g Subst. nehmen 0,0186 g H_2O auf.

Ber.: 8,10%.
Gef.: 8,19%.

Acetophenonverbindung des Benzyl-pyridon-methids.



14,2 g Pyridon-methid werden mit 5,3 g Acetophenon in 80%igem Alkohol gelöst und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkler Rückstand, der sich durch Behandeln mit Aceton leicht von den gefärbten Nebenprodukten, die in Aceton löslich sind, trennen läßt. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in farblosen Prismen vom Smp. 195°. Die Ausbeute beträgt ca. 45% der Theorie.

Löslich: in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

Unlöslich: in Wasser, Aceton, Äther, Petroläther und Benzol.

Analysen:

0,1159 g Subst.: 0,3004 g CO_2; 0,0737 g H_2O.
0,0813 g Subst.: 0,2110 g CO_2; 0,0508 g H_2O.
0,3161 g Subst.: 6,45 ccm n/10 HCl (nach Kjeldahl).

$C_{29}H_{35}NO_6$.

Ber.: C 70,59%; H 7,10%; N 2,84%.
Gef.: C 70,69%; H 7,11%; N 2,85%.
C 70,78%; H 7,01%.

Wasserabgabe bei 100° im Vakuum:

0,1548 g Subst.: Wasserverlust: 0,0118 g H_2O
auf 2 Mol H_2O ber.: 7,5% gef.: 7,6%.

Die wasserfreie Verbindung ist schwach gelb gefärbt und nimmt beim Stehen an der Luft 2 Mol Wasser langsam wieder auf.

Salzsaures Salz der Acetophenonverbindung.

0,5 g Acetophenonprodukt werden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit verdünnter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz in Nadeln ab. Es zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie die Acetophenonverbindung, da es schon kurz vor dem Schmelzen Salzsäure abgibt.

Analyse:

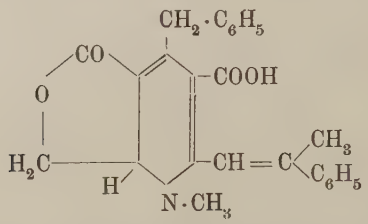
0,1250 g Subst.: 0,0361 g AgCl.

$C_{29}H_{34}NO_5Cl$.

Ber.: Cl 6,94%.
Gef.: Cl 7,14%.

Verseifungsversuche mit der Acetophenonverbindung.

a) Mit alkoholischer Kalilauge.



5 g der Acetophenonverbindung werden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Kalilauge (1,2 g) versetzt und 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert. Dann wird bis zur vollkommenen Abscheidung der Säure mit Salzsäure versetzt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet sie stumpfe Prismen vom Smp. 202,5°.

Löslich: in Alkalien, Alkohol und Aceton.

Unlöslich: in Wasser, Säuren, Äther, Petroläther und Essigester.

Analysen:

5,30 mg Subst.: 14,49 mg CO_2; 2,80 mg H_2O.

4,05 mg Subst.: 0,127 ccm N (761 mm: 19°).

$C_{25}H_{23}NO_4$.

Ber.: C 74,81%; H 5,73%; N 3,49%.

Gef.: C 74,58%; H 5,91%; N 3,62%.

b) Mit Salzsäure.

1. Produkt bei 120° erhalten (XVII).

5 g Acetophenonprodukt werden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden auf 120—125° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, der nunmehr fest ist, wird mit verdünnter Salzsäure herausgebracht, abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Farblose Prismen vom Smp. 180°, die bei 100° 2 Mol Kristallwasser abgeben. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

Löslich: in Alkali, Alkohol und Aceton.

Unlöslich: in Säuren, Wasser, Äther, Petroläther, Benzol und Essigester.

Analysen:

0,1464 g Subst.: 0,3266 g CO_2; 0,0807 g H_2O.

0,1198 g Subst.: 0,0348 g AgCl.

$C_{25}H_{26}NO_5Cl$ 2 H_2O.

Ber.: C 61,04%; H 6,10%; Cl 7,22%.
Gef.: C 60,84%; H 6,15%; Cl 7,18%.

2. Produkt bei 165° erhalten (XVIII).

5 g Acetophenonprodukt werden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure 24 Stunden auf 165° im Einschlußrohr erhitzt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther behandelt, um ihn von den öligen Nebenprodukten (Acetophenon) zu trennen. Aus Eisessig kristallisiert das Produkt in würfelförmigen Kristallen, die unter der Analysenlampe stark gelbgrün fluoreszieren und bei 216° schmelzen. Beim Erhitzen auf 100° werden 2 Mol Kristallwasser abgegeben. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.

Löslich: in Wasser, Säuren, Alkali und Alkohol.
Unlöslich: in Aceton, Äther, Essigester und Benzol.

Analyse:

0,1028 g Subst.: 0,2070 g CO_2; 0,0568 g H_2O.
0,1043 g Subst.: 0,2103 g CO_2; 0,0580 g H_2O.

$C_{16}H_{16}NO_4Cl$ 2 H_2O.

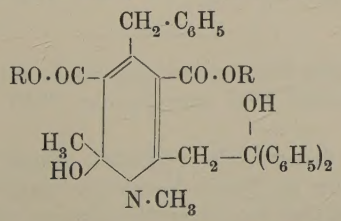
Ber.: C 54,82%; H 5,99%.
Gef.: C 54,93%; H 6,18%.
C 54,99%; H 6,23%.

0,0851 g Subst.: gelöst in 50 ccm Wasser.

Zur Neutralisation benötigte Menge n/10 NaOH: 7,35 ccm (Indikator: Phenolphthalein).

Verbrauch auf 3 Mol ber.: 7,14 ccm; gef.: 7,35 ccm.

Benzophenonverbindung des Benzyl-pyridon-methids.



Die Einwirkung von Benzophenon auf das Pyridon-methid erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung der Acetophenonverbindung, die Reaktion verläuft aber hier so langsam, daß ein 24 stündiges Kochen erforderlich ist. Die Ausbeute ist nur gering. Sie beträgt bis zu 20% der Theorie. Aus Alkohol kristallisieren weiße Prismen vom Smp. 182°.

Löslich: in Alkohol und Chloroform.

Unlöslich: in Äther, Petroläther, Essigester, Benzol und Wasser.

Analyse:

0,1243 g Subst: 0,3340 g CO_2; 0,0710 g H_2O.

$C_{34}H_{37}NO_6$.

Ber.: C 73,51%; H 6,51%.

Gef.: C 73,31%; H 6,40%.

Acetonverbindung des Methylpyridon-methids (XIX).

6,5 g Pyridon-methid (1/50 Mol) werden mit 20 ccm Aceton und 1 ccm Wasser übergossen und 14 Tage lang verschlossen stehen gelassen. Die dunkel gefärbte Lösung wird im Vakuum eingedunstet und mit absol. trocknen Aceton verrieben. Man erhält eine schwach braun gefärbte Kristallmasse als Rückstand, die in Wasser sehr leicht löslich und aus Aceton mit ganz geringem Wasserzusatz umkristallisierbar ist. Kurze stumpfe Nadeln vom Smp. 177°.

Löslich: in Wasser und Alkohol.

Unlöslich: in absol. Aceton, Äther, Petroläther und Benzol.

Analyse.

0,1207 g Subst.: 0,2592 g CO_2; 0,0820 g H_2O.

0,1001 g Subst.: 0,2147 g CO_2; 0,0687 g H_2O.

0,1356 g Subst.: 5,40 ccm N (765 mm; 20°).

$C_{16}H_{25}NO_6$.

Ber.: C 58,71%; H 7,64%; N 4,28%.

Gef.: C 58,57%; H 7,60%; N 4,57%.

C 58,49%; H 7,69%.

Im Vakuum bei 100° wird 1 Mol Wasser abgegeben.

0,1810 g Subst.: Wasserabgabe 0,0098 g.

Ber.: 5,50%. Gef.: 5,48%.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Kiel von Januar 1927 bis Dezember 1928 angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. O. Mumm, der mir die Anregung zu diesen Versuchen gegeben und mich in der liebenswürdigsten Weise bei ihrer Ausführung mit seinem Rat unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen erlaube ich mir, dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. O. Diels, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen verbindlichsten Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 23. Juni 1904 wurde ich, Friedrich Wilhelm Wilkens, zu Tondern als Sohn des Wollspinnereibesitzers Wilhelm Wilkens und seiner Ehefrau Christina, geb. Andresen, geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Realschule in Tondern und der Oberrealschule I zu Flensburg, die ich Ostern 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Chemie zu studieren. Vom Sommersemester 1924 bis zum Sommersemester 1925 war ich in Kiel, im Wintersemester 1925/26 in Freiburg und vom Sommersemester 1926 ab in Kiel immatrikuliert. Im Juli 1925 bestand ich den ersten, im Juli 1926 den zweiten Teil des Verbandsexamen. Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Diels, Dieterici, Geiger, Nienburg, Kossel, Mumm, Preuner, Tischler, Stein, Lecher, Nießle und Schwarz.